

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-043595

(43)Date of publication of application : 17.02.1998

(51)Int.Cl.

B01J 23/88
C07C253/24
C07C255/08
// C07B 61/00

(21)Application number : 08-216881

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1996

(72)Inventor : MIDORIKAWA HIDEO
SOMEYA MASARU

(54) CATALYST COMPOSITION FOR AMMOXIDATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst compsn. for ammoxidation giving a high yield of acrylonitrile or methacrylonitrile by using an oxide represented by a specified formula.

SOLUTION: This catalyst compsn. for ammoxidation is represented by the formula, wherein X is Mg, Ca, Sr, Ba, Zn or Mn, Y is Na, K, Rb or Cs, Z is W, V, Nb, Ta, Sb, Re or Te, each of (b), (c), (d), (e), (f) and (g) shows atomic ratio to 12 Mo atoms, $0.5 \leq b \leq 2$, $0.1 \leq c \leq 3$, $4 \leq d \leq 10$, $0 \leq e \leq 3$, $0.01 \leq f \leq 2$, $0 < g \leq 3$, (h) is the atomic number of oxygen required to satisfy the valence requirements of other existing elements, (a) shows the relative atomic ratio of Ce to (Bi+Ce) and $0.6 \leq a \leq 0.8$.

$$\text{Mo}_x (\text{Bi}, \text{Ce})_a \text{Fe}_b (\text{Ni}, \text{Co})_c \text{X}_d \text{Y}_e \text{Z}_f \text{O}_g$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-43595

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 23/88			B 0 1 J 23/88	Z
C 0 7 C 253/24		9357-4H	C 0 7 C 253/24	
255/08		9357-4H	255/08	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-216881

(22)出願日 平成8年(1996)7月31日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 緑川 英雄

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 染谷 賢

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

(54)【発明の名称】 アンモ酸化用触媒組成物

(57)【要約】

【解決手段】 酸化物触媒として一般式

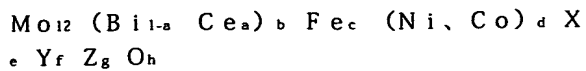
$$M_{0.12} (B_{1.1-a} C_{e_a})_b F_{e_c} (N_i, C_o)_d X_{e_f} Y_f Z_g O_h$$

によって示される原子比を有する酸化物からなるプロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと分子状酸素およびアンモニアとを反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造するアンモ酸化用触媒組成物およびこれを用いたアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する方法。

【効果】 本発明の触媒は、プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールのアンモ酸化反応におけるアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの製造に際して、高いアクリロニトリル収率またはメタクリロニトリル収率を与える。

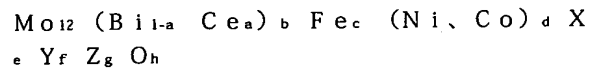
【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物触媒として一般式



(式中、Xはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛およびマンガンから選ばれる1種以上の元素、Yはナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれる1種以上の元素、Zはタングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、アンチモン、レニウムおよびテルルから選ばれる1種以上の元素、b、c、d、e、f、gおよびhはそれぞれモリブデン12原子に対するビスマスとセリウムの合計、鉄、ニッケルとコバルトの合計、X、Y、Zおよび酸素の原子比率を表し、b=0.5~2、c=0.1~3、d=4~10、e=0~3、f=0.01~2、gはゼロより大きく3以下、hは存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数であり、aはビスマスとセリウムの合計に対するセリウムの相対原子比率を表し、a=0.6~0.8である。)によって示されるアンモ酸化用触媒組成物。

【請求項2】 プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと分子状酸素およびアンモニアを、反応温度が350~550℃、反応圧力が常圧~3気圧で反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造するに際し、酸化物触媒として一般式



(式中、Xはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛およびマンガンから選ばれる1種以上の元素、Yはナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれる1種以上の元素、Zはタングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、アンチモン、レニウムおよびテルルから選ばれる1種以上の元素、b、c、d、e、f、gおよびhはそれぞれモリブデン12原子に対するビスマスとセリウムの合計、鉄、ニッケルとコバルトの合計、X、Y、Zおよび酸素の原子比率を表し、b=0.5~2、c=0.1~3、d=4~10、e=0~3、f=0.01~2、gはゼロより大きく3以下、hは存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数であり、aはビスマスとセリウムの合計に対するセリウムの相対原子比率を表し、a=0.6~0.8である。)によって示されるアンモ酸化用触媒組成物を用いることを特徴とするアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと分子状酸素およびアンモニアとを反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際に用いるアンモ酸化用触媒組成

物、およびこれを用いたアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと分子状酸素およびアンモニアとの反応である、いわゆるアンモ酸化反応によりアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する方法はよく知られており、このアンモ酸化反応に用いられる触媒も多数提案されている。例えば、米国特許3,226,422号公報にはモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む酸化物触媒が、特公昭38-19111号公報にはアンチモンおよび鉄を含む酸化物触媒が提案されており、これらの触媒系に対して種々の観点から改良が続けられている。

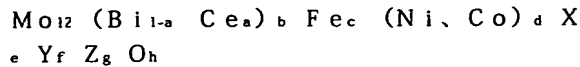
【0003】 これらの改良の中で、イギリス特許1,445,512号公報および米国特許4,746,753号公報にはモリブデン、ビスマス、セリウムにさらにアルカリ金属、タリウム等の元素を含む触媒が、特公昭61-43094号公報にはモリブデン、タングステン、ビスマスおよびセリウムからなる触媒が開示されている。また、米国特許3,969,390号公報にはモリブデン、テルルおよびセリウムにさらに鉄、クロム、アルミニウムおよびビスマスから選ばれた1種以上の元素を含む酸化物触媒が、米国特許4,192,776号公報にはモリブデン、ビスマス、鉄に加えてニッケル、コバルトから選ばれる1種以上の元素を含み、さらに、アルカリ金属、稀土類元素、タンタルおよびニオブから選ばれる1種以上の元素からなる酸化物触媒が、米国特許4,443,556号公報にはモリブデン、ビスマスおよび鉄を基本成分とし、セリウム、ランタン、ネオジム、プラセオジム、サマリウム、ヨーロッパウムおよびガドリニウムから選ばれる1種以上の元素とカリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれる1種以上の元素を含む酸化物触媒が、さらに、特開昭59-204163号公報にはモリブデン、ビスマス、リンおよびケイ素の他に鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウムおよびカリウムから選ばれる2種以上の元素、ならびに、マンガ、セリウム、トリウム、イットリウム、ランタンおよびタリウムから選ばれる1種以上の元素を含有する触媒が開示されている。また、特開平7-47271号公報にはモリブデン、ビスマス、鉄、ニッケル、マグネシウムを必須成分とする触媒が、特開平7-328441号公報にはモリブデン、ビスマス、セリウム、鉄およびニッケルを必須成分とする触媒が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記に開示された触媒は、収率を大きく改良したが、未だに十分に満足できるものではない。さらに高い収率を与える触媒が望まれる。本発明は、より高いアクリロニトリル収率またはメタクリロニトリル収率を与える触媒を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、酸化物触媒として一般式



(式中、Xはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛およびマンガンから選ばれる1種以上の元素、Yはナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれる1種以上の元素、Zはタングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、アンチモン、レニウムおよびテルルから選ばれる1種以上の元素、b、c、d、e、f、gおよびhはそれぞれモリブデン12原子に対するビスマスとセリウムの合計、鉄、ニッケルとコバルトの合計、X、Y、Zおよび酸素の原子比率を表し、 $b=0.5\sim 2$ 、 $c=0.1\sim 3$ 、 $d=4\sim 10$ 、 $e=0\sim 3$ 、 $f=0.01\sim 2$ 、gはゼロより大きく3以下、hは存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数であり、aはビスマスとセリウムの合計に対するセリウムの相対原子比率を表し、 $a=0.6\sim 0.8$ である。)によって示されるアンモ酸化用触媒組成物は、プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと分子状酸素およびアンモニアとを反応させてアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルを製造する際に、高いアクリロニトリル収率またはメタクリロニトリル収率を与えることを見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明は、高いアクリロニトリル収率またはメタクリロニトリル収率を与えるアンモ酸化用触媒組成物を提供するものである。本発明の酸化物触媒は、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、アンチモン、レニウムおよびテルルから選ばれる1種以上の元素をモリブデン12原子に対して、ゼロより大きく3以下の範囲で添加することを特徴とし、該添加量については、好ましくは0.1から2の範囲であり、さらに好ましくは0.2から1の範囲である。これによって、高いアクリロニトリル収率またはメタクリロニトリル収率を与えるアンモ酸化用触媒組成物が得られる。

【0007】上記以外の成分については、モリブデン12原子に対してビスマスとセリウムの合計の比率bは0.5~2、好ましくは0.7~1.8であり、かつ、ビスマスとセリウムの合計に対するセリウムの相対原子比率aは0.6~0.8である。鉄の比率cは0.1~3、好ましくは0.5~2.5、ニッケルとコバルトの合計の比率dは4~10、好ましくは5~8、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛およびマンガンから選ばれる1種以上の元素を表すXの比率eは0~3、好ましくは0.1~2.5、また、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれる1種以上の元素を表すYの比率fは0.01~2、好ましくは0.02~1の範囲から選ばれる。

【0008】本発明の酸化物触媒の担体としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の酸化物が用いられるが、好適な担体としてシリカが用いられる。担体は30~70重量%、好ましくは40~60重量%の範囲で用いるのがよい。本発明の酸化物触媒は公知の方法、例えば原料を調合し、次いで該調合液を噴霧乾燥し、最後に該乾燥品を焼成することによって得ることができる。原料の調合に当たっては、シリカはシリカゾルを、モリブデンおよびタングステンはアンモニウム塩を、他の成分は硝酸塩等の水溶性化合物を用いることができる。原料液の噴霧乾燥における噴霧化は遠心方式が好ましく、乾燥温度は100~400℃、好ましくは150~300℃である。乾燥品の焼成は、必要に応じて150~500℃で前焼成し、その後500~750℃、好ましくは550~700℃の温度範囲で1~20時間行う。

【0009】本発明の酸化物触媒を用いるプロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールと分子状酸素およびアンモニアとの反応によるアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの製造は、流動層反応器または固定床反応器のいずれでも実施できる。原料のプロピレン、イソブテン、3級ブタノールおよびアンモニアは必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのものを使用することができる。また、酸素源としては、空気、酸素、空気と酸素の混合ガス等を用いることができる。原料ガスの組成として、プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールに対するアンモニアと酸素のモル比は、(プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノール)/アンモニア/酸素=1/0.8~1.4/1.4~2.4、好ましくは1/0.9~1.3/1.6~2.2の範囲である。また、不活性ガスとして、水、窒素、二酸化炭素、ヘリウム等を原料ガスと一緒に供給することもできる。反応温度は350~550℃、好ましくは400~500℃の範囲である。反応圧力は常圧~3気圧の範囲で行うことができる。原料ガスと触媒との接触時間は0.5~20(sec·g/cc)、好ましくは1~10(sec·g/cc)である。

【0010】接触時間は次式で定義される。

$$\text{接触時間 (sec} \cdot \text{g/cc)} = (W/F) \cdot 273 / (273 + T) \cdot (1.03 + P) / 1.03$$

但し、Wは触媒量(g)、Fは全供給ガス量(Ncc/sec)、Tは反応温度(℃)、Pは圧力(kg/cm²G)である。

【0011】

【発明の実施の形態】実施例および比較例において、反応成績を表すために用いた転化率、選択率および収率は、次式で定義される。

$$\text{転化率 (\%)} = (\text{反応したプロピレンのモル数}) / (\text{供給したプロピレンのモル数}) \cdot 100$$

選択率 (%) = (生成したアクリロニトリルのモル数) / (反応したプロピレンのモル数) * 100

収率 (%) = (生成したアクリロニトリルのモル数) / (供給したプロピレンのモル数) * 100

【0012】また、反応装置は外径10mmのSUS304製反応管を用い、反応圧力Pは大気圧、充填触媒量Wは2.5g、反応温度Tは430℃で行った。全供給ガス量は0.67Ncc/sec、供給した反応ガスの組成は、プロピレン/アンモニア/酸素/H₂O/ヘリウム=1/1.2/1.89/1.85/12.6である。

【0013】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

(実施例1) 組成がMo₁₂Bi_{0.5}Ce_{1.0}Fe_{2.0}Ni_{5.0}Mg_{2.0}W_{0.5}K_{0.03}Rb_{0.10}で表される酸化物を、50重量%のシリカに担持した触媒を次のようにして調製した。

【0014】30重量%のSiO₂を含むシリカゾル1666.7gに、385.4gのパラモリブデン酸アンモニウム[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]を水776.3gに溶解させた液を加え、次に、16.6重量%の硝酸398.5gに、44.1gの硝酸ビスマス[Bi(NO₃)₃·5H₂O]、79.0gの硝酸セリウム[Ce(NO₃)₃·6H₂O]、147.0gの硝酸鉄[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、264.5gの硝酸ニッケル[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、93.3gの硝酸マグネシウム[Mg(NO₃)₂·6H₂O]、23.7gのタングステン酸アンモニウム[(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O]、0.55gの硝酸カリウム[KN

O₃]および2.67gの硝酸ルビジウム[RbNO₃]を溶解させた液を加えた。ここに得られた原料調合液を並流式の噴霧乾燥器に送り、約200℃で乾燥させた。該調合液の噴霧化は、乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧化装置を用いて行った。得られた粉体は電気炉で400℃で1時間の前焼成の後、610℃で2時間焼成して触媒を得た。得られた触媒2.5gを用いてプロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、転化率は98.0%、アクリロニトリル選択率は89.6%、アクリロニトリル収率は87.8%であった。

【0015】(実施例2) 実施例1と同様にして、組成がMo₁₂Bi_{0.5}Ce_{1.0}Fe_{2.0}Co_{7.0}Re_{0.5}K_{0.03}Rb_{0.05}で表される酸化物を、50重量%のシリカに担持した触媒を調製した。得られた触媒2.5gを用いてプロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、転化率は97.5%、アクリロニトリル選択率は90.0%、アクリロニトリル収率は87.8%であった。

【0016】(実施例3) 実施例1と同様にして、組成がMo₁₂Bi_{0.5}Ce_{1.0}Fe_{2.0}Ni_{3.5}Co_{3.5}Sb_{2.0}K_{0.09}Cs_{0.03}で表される酸化物を、50重量%のシリカに担持した触媒を調製した。得られた触媒2.5gを用いてプロピレンのアンモ酸化反応を行ったところ、転化率は97.7%、アクリロニトリル選択率は89.1%、アクリロニトリル収率は87.1%であった。

【0017】

【発明の効果】本発明の触媒は、プロピレン、イソブテンまたは3級ブタノールのアンモ酸化反応におけるアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの製造に際して、高いアクリロニトリル収率またはメタクリロニトリル収率を与える。